

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4290250号
(P4290250)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月10日(2009.4.10)

(51) Int.Cl.

C O 8 L 69/00 (2006.01)

F I

C O 8 L 69/00

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-287878
 (22) 出願日 平成10年10月9日(1998.10.9)
 (65) 公開番号 特開2000-109668(P2000-109668A)
 (43) 公開日 平成12年4月18日(2000.4.18)
 審査請求日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(73) 特許権者 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番
 地
 (72) 発明者 八谷 広志
 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成
 工業株式会社内

審査官 ▲吉▼澤 英一

最終頁に続く

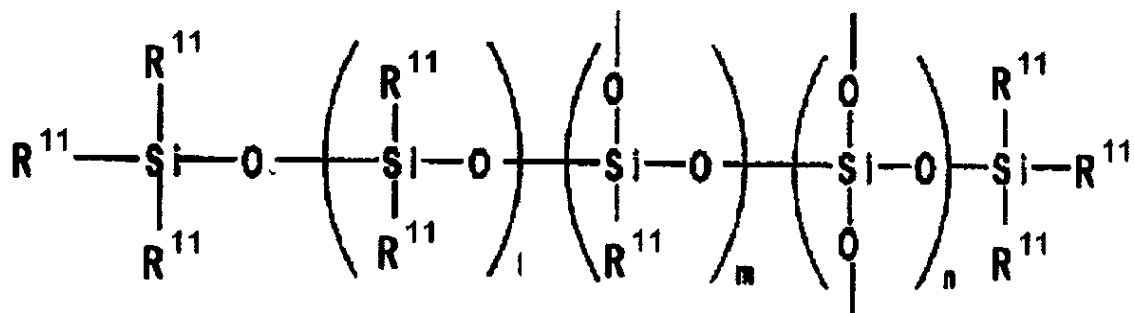
(54) 【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) フェノール性水酸基末端を0.05重量%以上含有する重量平均分子量が15,000~25,000のポリカーボネート100重量部、(B) 下記式で表されるオルガノポリシロキサン1~20重量部、(C) ポリテトラフルオロエチレン0.1~0.5重量部とからなる難燃性ポリカーボネート組成物。

【化1】



(式中、 R^{11} は、それぞれ独立してメチル基、フェニル基であって、 l , m , n はそれぞれ独立に0又は1以上の整数である。)

【請求項2】

該フェノール性水酸基末端含有量が0.07~0.30重量%であり、重量平均分子量

が 18,000 ~ 23,500 のポリカーボネートであることを特徴とする請求項 1 記載の難燃性ポリカーボネート組成物。

【請求項 3】

該ポリカーボネートが界面重合法（ホスゲン法）またはエステル交換法（熔融法）で製造されたポリカーボネートであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の難燃性ポリカーボネート組成物。

【請求項 4】

該オルガノポリシロキサン配合量が 3 ~ 10 重量部あることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、流動性に優れ且つ難燃性に優れたポリカーボネート組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして知られており、多くの分野において幅広く用いられている。中でも、OA 機器、電子・電気用途には広く用いられており、上記特性に加えて、難燃性が要求されている分野で多く使用されている。

【0003】

20

ポリカーボネートは、難燃性の指標である限界酸素指数が 26 ~ 27 であり、自己消火性の樹脂であることが知られている。しかしながら、上記分野においては、安全上の要求を満たすために、更に厳しい難燃性が要求されており、例えば、UL - 94 規格における V - 0 や 5 V の厳しい難燃性が要求されている。又、近年の OA 機器、電子・電気機器の軽量・小型化傾向の為に、より薄肉の成形品が要求され、高流動性と難燃性の両方に優れたポリカーボネート組成物が要求されてきた。しかしながら、高流動化と難燃化は相反する特性であり、達成は難しい状況にある。

【0004】

ポリカーボネートの難燃化手法としては、ハロゲン化合物や有機スルホン酸アルカリ金属塩等を用いる方法が古くから用いられているが、近年の安全性や環境問題から、難燃手法の見直しが進められている。その一つとして、オルガノポリシロキサンを用いる方法が見直されている。オルガノポリシロキサンを用いる方法は、古くから知られており、近年まで多くの検討がなされてきた。しかし、ポリオルガノシロキサンを難燃剤として用いる系では、厚さが 1.5 mm 以下の薄肉成形品では UL - 94 規格における V - 0 達成は難しい状況にあり、他の難燃剤と併用することで難燃性を改善する方法が提案されている。例えば、特公昭 61 - 31732 号公報及び特開平 8 - 176425 号公報では、オルガノポリシロキサンと有機アルカリ金属塩や有機アルカリ土類土類金属塩との併用系が提案されている。しかしながら、金属塩の併用は成形時の熱安定性が低下するという問題点を有していた。その為、近年ポリオルガノシロキサンに着目し、特殊な構造のポリオルガノシロキサンを用いることで難燃性を改善する方法も提案されている。例えば、特開平 4 - 359960 号公報ではビフェニレン骨格を有するオルガノポリシロキサンが、特開平 10 - 139964 号公報では適度な分岐度を有するオルガノポリシロキサンが提案されている。しかしながら、これらの方法によって難燃性は改善されるものの、ポリカーボネートの分子量を低くして高流動化すると、難燃性は未だ十分ではなく更なる改善が望まれていた。

30

40

【0005】

一方、ポリカーボネートのフェノール性水酸基末端を利用して、ポリカーボネート組成物の特性を改善する試みが提案されている。例えば、特開平 2 - 261853 号公報や特開平 3 - 195766 号公報では、全末端中のフェノール性水酸基比率が 1 / 19 以上のポリカーボネートと ABS もしくはガラス繊維とからなる組成物が提案されており、それ

50

ぞれ、ウエルド強度と耐衝撃強度が改善されると記載されている。しかしながら、フェノール性水酸基末端を利用して難燃性を向上する試みはなされていない。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、流動性と難燃性に優れたポリカーボネート組成物を得ることを目的とする。

【 0 0 0 7 】

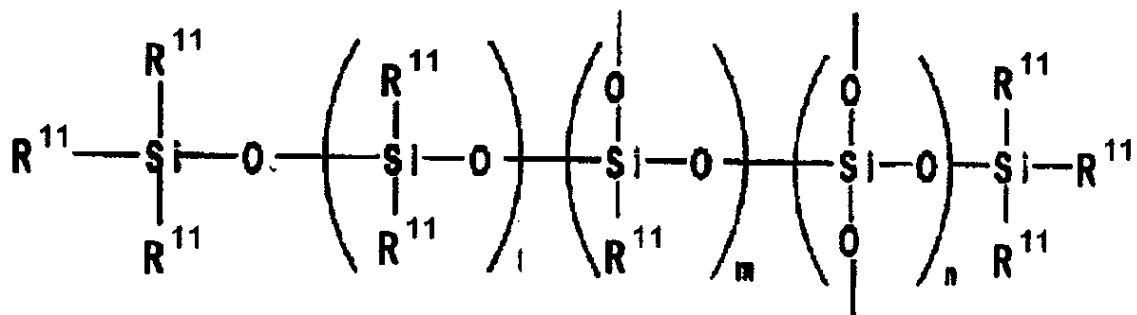
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、流動性と難燃性に優れたポリカーボネート組成物を得るために、これまで、全く着目されていなかったポリカーボネートの末端に着目して鋭意研究を重ねた結果、ポリカーボネートとオルガノポリシロキサン及びポリテトラフルオロエチレンとからなる組成物中のポリカーボネートのフェノール性水酸基末端の含有量を特定の範囲にすることで、高流動の低分子量ポリカーボネートを用いても難燃性が大幅に改善されるという驚くべき事実を発見し、本発明に到達した。

【 0 0 0 8 】

すなわち本発明は、1．(A)フェノール性水酸基末端を0.05重量%以上含有する重量平均分子量が15,000～25,000のポリカーボネート100重量部、(B)下記式で表されるオルガノポリシロキサン1～20重量部、(C)ポリテトラフルオロエチレン0.1～0.5重量部とからなる難燃性ポリカーボネート組成物。

【化2】



(式中、 R^{11} は、それぞれ独立してメチル基、フェニル基であって、 l 、 m 、 n はそれぞれ独立に0又は1以上の整数である。)、

2．該フェノール性水酸基末端含有量が0.07～0.30重量%であり、重量平均分子量が18,000～23,500のポリカーボネートであることを特徴とする上記1．記載の難燃性ポリカーボネート組成物、

3．該ポリカーボネートが界面重合法(ホスゲン法)またはエステル交換法(熔融法)で製造されたポリカーボネートであることを特徴とする上記1．又は2．記載の難燃性ポリカーボネート組成物、

4．該オルガノポリシロキサン配合量が3～10重量部あることを特徴とする上記1．から3．のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート組成物を提供するものである。

【 0 0 0 9 】

以下本発明を、詳細に説明する。本発明で用いられる(A)成分のポリカーボネートは、下記化3で表される繰り返し単位からなる主鎖を有する。

【 0 0 1 0 】

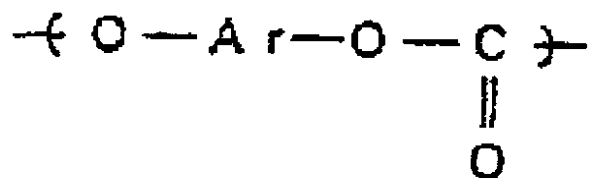
【化3】

10

20

30

40



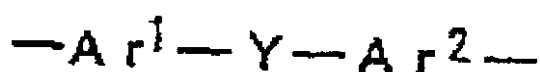
【0011】

(式中、Arは、二価の芳香族残基であり、例えば、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレンや、下記化4で表されるものが挙げられる。)

10

【0012】

【化4】



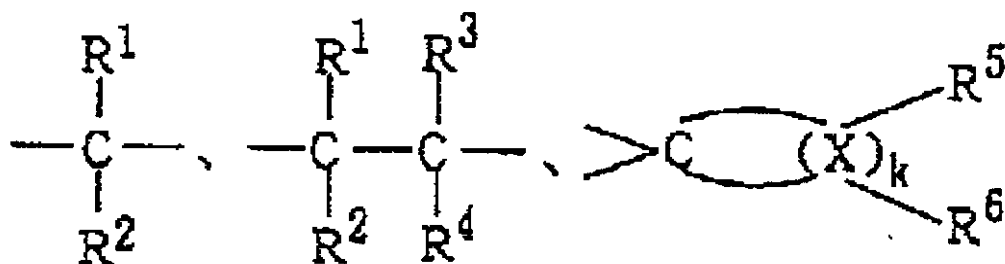
【0013】

(式中、Ar¹及びAr²は、それぞれアリーレン基である。例えばフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレン等の基を表し、Yは化5で表されるアルキレン基または置換アルキレン基である。)

20

【0014】

【化5】



30

【0015】

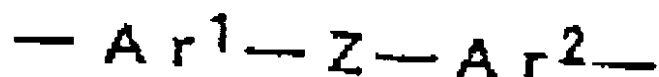
(式中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であって、場合によりハロゲン原子、アルコキシ基で置換されていてもよく、kは3～11の整数であり、R⁵及びR⁶は、各Xについて個々に選択され、お互いに独立に水素原子、または低級アルキル基、アリール基であって、場合によりハロゲン原子、アルコキシ基で置換されていてもよく、Xは炭素原子を表す。)

40

また、下記化6で示される二価の芳香族残基を共重合体成分として含有していても良い。

【0016】

【化6】



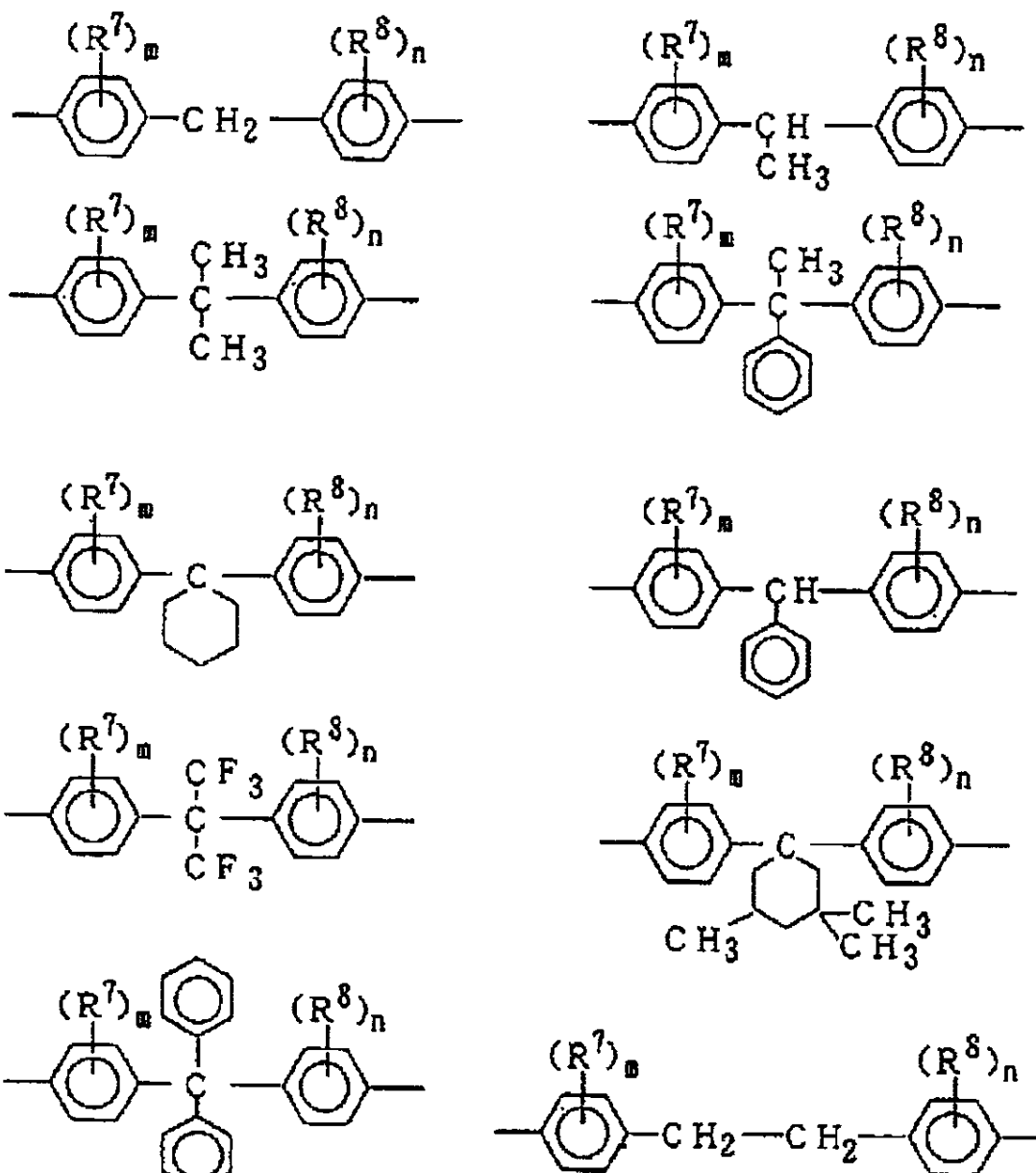
【0017】

50

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 は化4と同じ。Zは単なる結合、または、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CON(R^1)-$ (R^1 は化5と同じ)等の二価の基である。)これら二価の芳香族残基(Ar)の例としては、下記の化7及び化8で表されるもの等が挙げられる。

【0018】

【化7】



10

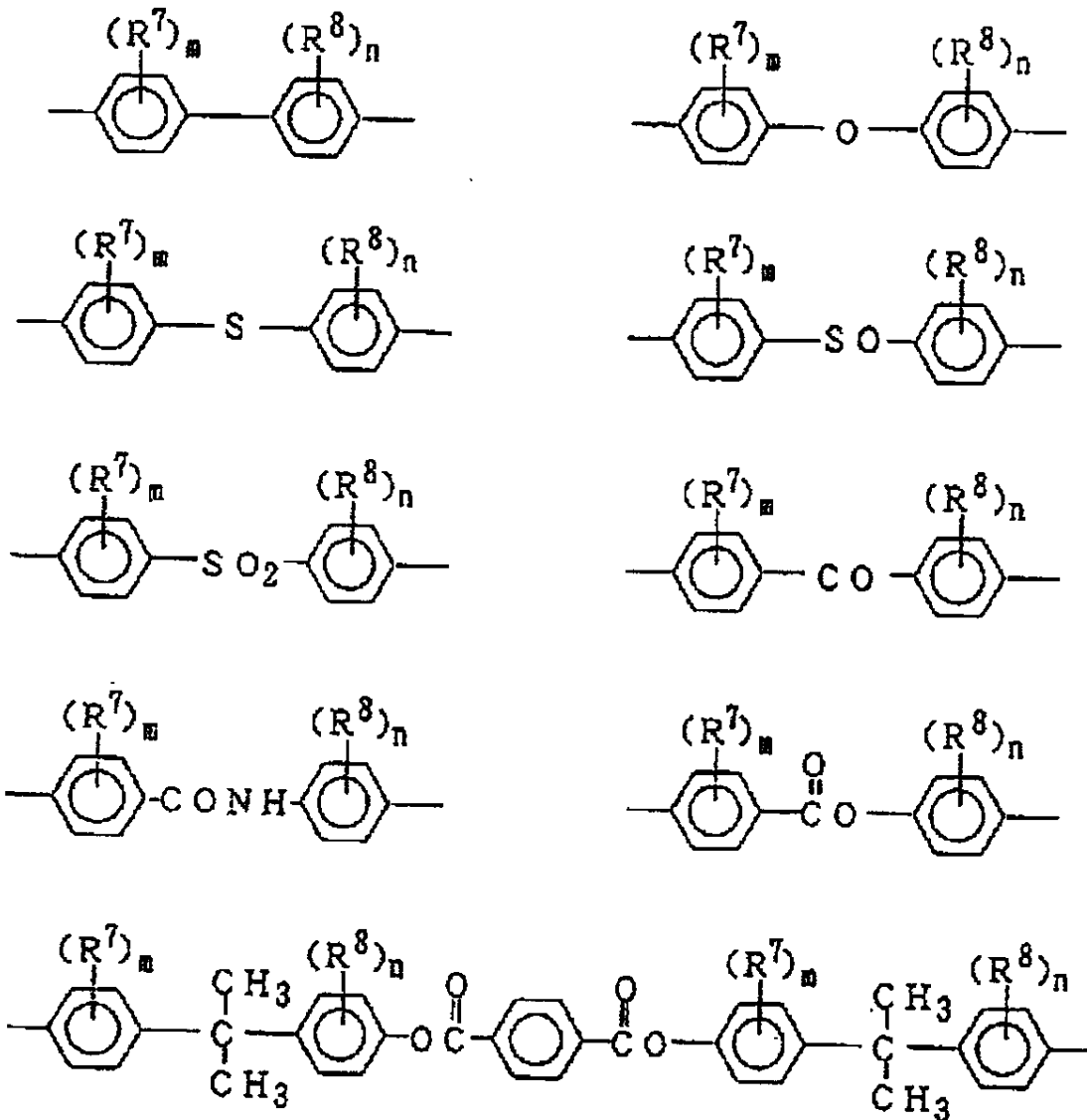
20

30

40

【0019】

【化8】



10

20

30

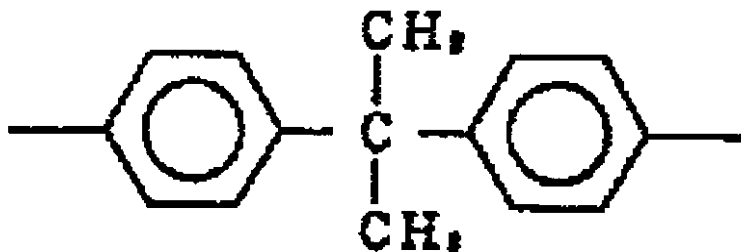
【 0 0 2 0 】

(式中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{10}$ シクロアルキル基またはフェニル基である。 m 及び n は 1 ~ 4 の整数で、 m が 2 ~ 4 の場合には各 R^5 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 n が 2 ~ 4 の場合は各 R^6 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。) なかでも、下記化 9 で表されるものが好ましい一例である。特に、下記の化 9 で表されるものを Ar とする繰り返しユニットを 85 モル% 以上含むものが好ましい。

【 0 0 2 1 】

【 化 9 】

40

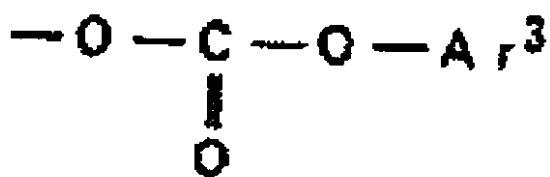


10

【 0 0 2 2 】

また、本発明に用いられるポリカーボネートは、三価以上の芳香族残基を共重合成分として含有していても良い。ポリマー末端の分子構造は特に限定されないが、フェノール性水酸基、アリールカーボネート基、アルキルカーボネート基から選ばれた1種以上の末端基を結合することができる。アリールカーボネート末端基は、下記化 1 0 で表され、具体例としては、例えば、化 1 1 が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

【化 1 0】

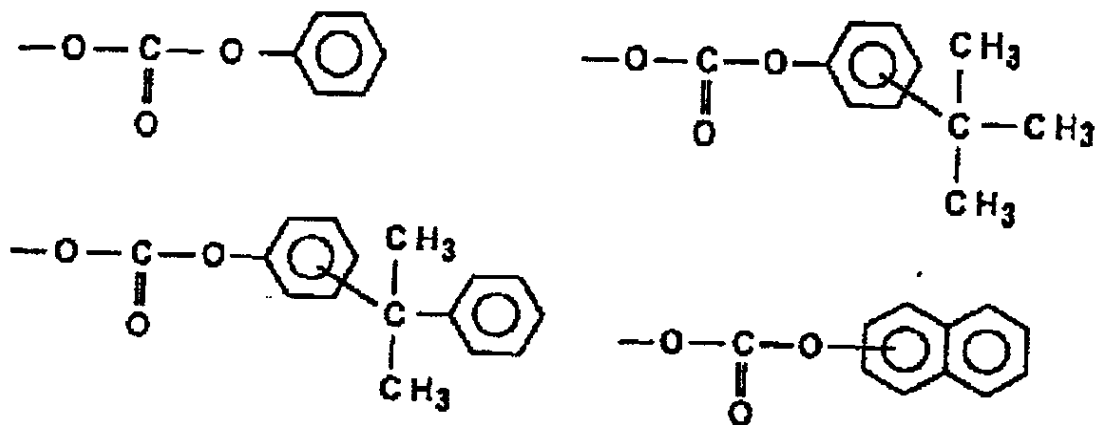
20

【 0 0 2 4 】

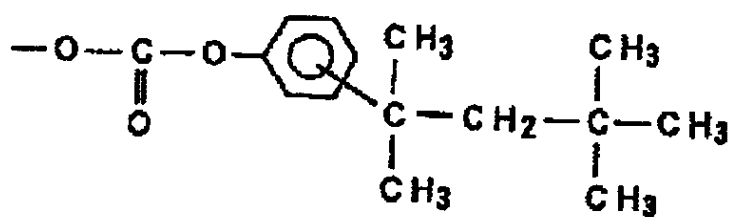
(式中、Ar³ は一価の芳香族残基であり、芳香環は置換されていても良い。)

【 0 0 2 5 】

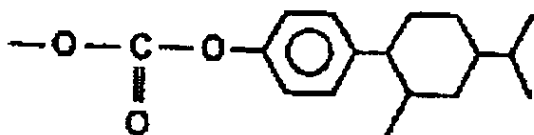
【化 1 1】



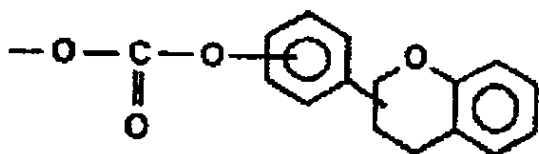
10



20



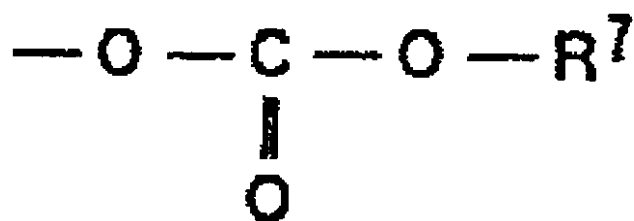
30



【 0 0 2 6 】

アルキルカーボネート末端基は下記化 1 2 で表され、具体例としては、例えば下記化 1 3 等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

【 化 1 2 】

【 0 0 2 8 】

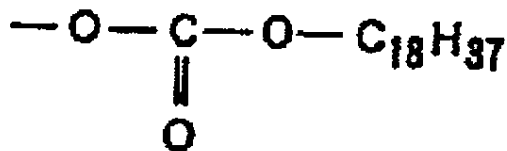
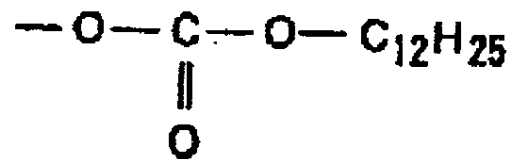
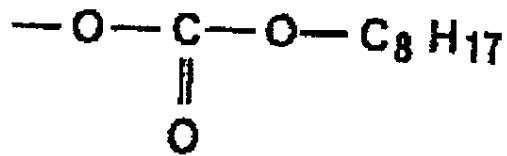
40

50

(式中、 R^7 は炭素数 1 ~ 20 の直鎖もしくは分岐アルキル基を表す。)

【0029】

【化13】



10

【0030】

これらの中で、フェノール性水酸基、フェニルカーボネート基、p - t - ブチルフェニルカーボネート基、p - クミルフェニルカーボネート等が好ましく用いられる。本発明において、フェノール性水酸基末端と他の末端との比率は、特に限定されないが、ポリカーボネート中にフェノール性水酸基末端すなわちOH基を0.05重量%以上含有することが必要である。フェノール性水酸基末端含有量が上記範囲外では、難燃性が低下して好ましくない。また、上限としては熱安定性の関係から一般的に0.7重量%程度にあり、好ましくは0.06 ~ 0.5重量%の範囲にあり、更に好ましくは0.07 ~ 0.30重量%の範囲にある。

20

【0031】

フェノール性水酸基末端量の測定方法は、一般にNMRを用いて測定する方法や、チタン法や、UVもしくはIR法で求める方法が知られているが、本発明においては、酢酸性塩化メチレンに溶解し、四塩化チタンを加え、生成した赤色錯体を546nmで測光定量する方法(チタン法)で求めた。本発明に用いられるポリカーボネートの重量平均分子量(Mw)は、重量平均分子量で15,000 ~ 25,000の範囲にある。

30

中でも、18,000 ~ 23,500の範囲が好ましい。本発明における重量平均分子量(Mw)の測定は、GPCを用いて行い、測定条件は下記の方法によった。テトラヒドロフラン溶媒、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から下式による換算分子量校正曲線を用いて求めた。

$$M_{PC} = 0.3591 M_{PS}^{1.0388}$$

(M_{PC} はポリカーボネートの分子量、 M_{PS} はポリスチレンの分子量)

【0032】

これらポリカーボネートは、公知の方法で製造できる。具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体と反応せしめる公知の方法、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンを水酸化ナトリウム水溶液及び塩化メチレン溶媒の存在下に反応させる界面重合法(ホスゲン法)、芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートと反応させるエステル交換法(熔融法)、結晶化カーボネートプレポリマーを固相重合する方法(特開平1-158033、1-271426、3-68627等)等の方法により製造できる。また、ホスゲン法においてのフェノール性水酸基末端量の調整は、公知の方法で可能である。例えば、ホスゲン法においては米国特許4,736,013号明細書等に記載の方法があり、熔融法や固相重合法のようなエステル交換法では、芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートのモル比調整や、特公平7-98862号公報記載の方法等がある。本発明の(B)成分であるオルガノポリシロキサンは、それ自体は公知であ

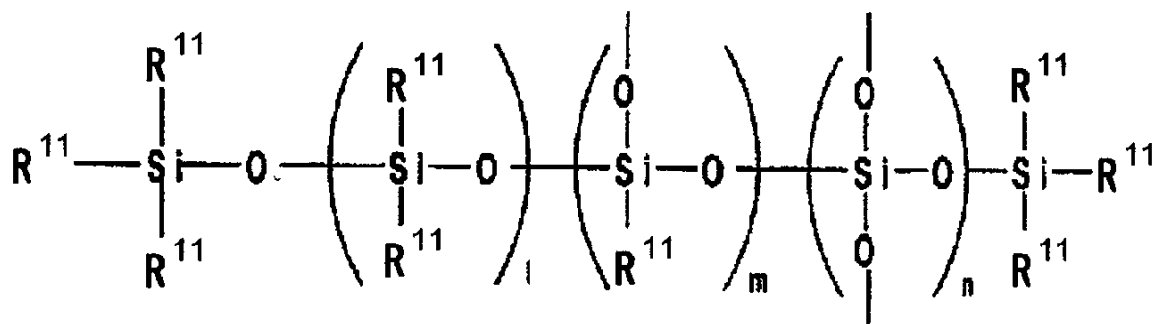
40

50

り、例えば下記化 1 4 で表される。

【 0 0 3 3 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 3 4 】

(式中、 R^{11} は、それぞれ独立して、水素原子、芳香族基、脂肪族基、脂環式基及び反応性官能基を表す。 $1, m, n$ は、それぞれ独立に 0 又は 1 以上の整数である。)

R^{11} の具体例としては、芳香族基としては、例えば、フェニル基、キシリル基、トリル基等のアリル基、クロロフェニル基等のハロゲン化アリル、フェニルエチル基、ベンジル基等のアラルキル基が挙げられる。脂肪族基の例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ビニル基、プロペニル基、ブチニル基等のアルケニル基、クロロブチル基等のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。脂環式基の例としては、例えば、シクロヘキシル基等が挙げられる。反応性官能基の例としては、例えば、水酸基、アルコキシ基等が挙げられ、更に、エポキシ基、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、水酸基、アルコキシ基等の反応性基で一部が置換された脂肪族基、芳香族基、脂環式基等が挙げられる。これらの中で、メチル基、フェニル基、水酸基、アルコキシ基が好ましく用いられる。本発明において、オルガノポリシロキサン中の水素原子、芳香族基、脂肪族基、脂環式基及び反応性官能基の比率は特に制限されない。一般にフェニル基が多いほど、耐熱性が良くなり、ポリカーボネートとの相溶性が良くなる。また、化 1 2 に示される式中の $1, m, n$ の比率も特に制限されない。 1 が大きくなるほど液状になり、 n が大きくなるほどゴム状になる。好ましくは、 $1 : m : n$ のモル比が $1 : 0.5 \sim 7 : 0 \sim 1$ にある。更に、オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、一般に、 $10,000 \sim 300,000$ 程度であり、特に制限されない。

20

30

【 0 0 3 5 】

本発明において、ポリオルガノシロキサンの配合量は、ポリカーボネート 100 重量部に対して、 $1 \sim 20$ 重量部の範囲にあり、好ましくは $2 \sim 15$ 重量部の範囲に、特に好ましくは $3 \sim 10$ 重量部の範囲にある。 1 重量部より配合量が少ない場合には難燃性が達成できず、 20 重量部の範囲より多い場合には、流動性が低下すると共に、ポリカーボネートの特徴である耐熱性が低下してしまうことから好ましくない。

【 0 0 3 6 】

また、本発明においては、他の難燃剤を併用して用いることも可能である。例えば、リン酸エステル系化合物やハロゲン系有機化合物、メラミン等の窒素含有有機化合物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機化合物、酸化アンチモン、酸化ビスマス、また、酸化亜鉛、酸化スズなどの金属酸化物、赤リン、ホスフィン、次亜リン酸、亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、無水リン酸などの無機系リン化合物等の難燃剤が挙げられる。これらの中でも、毒性や物性の低下の少ないリン酸エステル系化合物が好ましい。

40

【 0 0 3 7 】

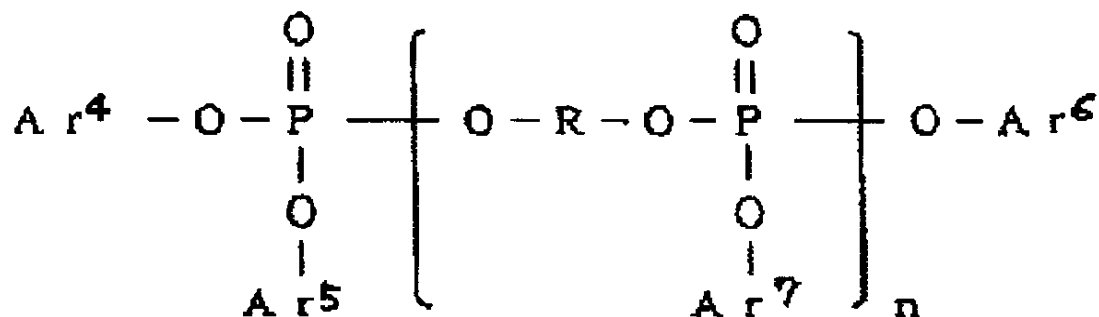
リン酸エステル系化合物としては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、ジメチルエチルホ

50

スフェート、メチルジブチルホスフェート、エチルジブチルホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェートなどのリン酸エステルやこれらを各種置換基で変成した化合物、及び、化 15 で示される縮合リン酸エステル系化合物が挙げられ、具体例としては、ビスフェノール A テトラフェニルジホスフェート、ビスフェノール A テトラキシリルジホスフェート、ビスフェノール A テトラクレジルジホスフェート、レゾルシノールジホスフェート等が挙げられる。

【0038】

【化 15】



【0039】

(式中、n は 1 ~ 10 の正数であり、Ar⁴ ~ Ar⁷ は各々独立に、フェニル基、トリル基またはキシリル基である。また、n が 2 以上の場合、複数ある Ar⁷ は各々同一でも異なってもよい。)

本発明においては、燃焼試験時の燃えたれを減少させるためにポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を 0.1 ~ 0.5 重量部の範囲で使用する。ポリテトラフルオロエチレンの分子量、形態は特に制限されないが、組成物中には直径 0.5 μm 以下のフィブリル状に分散していることが好ましい。上記範囲より使用量が少ないと、燃えたれ防止効果が小さく、上記範囲より多いと、流動性が低下すると共に難燃性も低下して好ましくない。

【0040】

本発明の樹脂組成物を製造する方法は、従来から公知の方法で行うことが出来、特に限定されない。例えば、各成分をヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、ターンブルミキサー、リボンブレンダー等で均一に混合した後、単軸押出機や二軸押出機、バンバリーミキサー等で熔融混練する方法や、熔融状態のポリカーボネートに、混合槽、スタチックミキサー、単軸押出機、二軸又は多軸押出機等を用いてポリオルガノシロキサンやポリテトラフルオロエチレンを混合する方法等がある。また、その際、本発明の趣旨を妨げない範囲で、耐熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、離型剤、滑剤、帯電防止剤、可塑剤、他樹脂やゴム等の重合体、顔料、染料、充填剤、強化剤等を添加して用いても良い。

【0041】

本発明の難燃性ポリカーボネート組成物は、通常ポリカーボネートが用いられる用途に好適に用いられ、電気電子用途、自動車用途等に好適に用いられる。特に、流動性と難燃性に優れているので、小型化や軽量化が求められている OA 機器、電子・電気機器用途に好適に用いられる。

【0042】

【発明の実施の形態】

以下実施例にて、本発明を更に詳細に説明する。各項目の評価は、以下の方法で測定した。

1. フェノール性水酸基量の測定

ポリカーボネート 0.4 g を塩化メチレン 50 ml に溶解した。該溶液 10 ml を 50

10

20

30

40

50

m l サンプル瓶に分取し、塩化メチレン 1 2 m l を加え良く混合した後、四塩化チタン 2 m l、酢酸 1 m l を加え、サンプル瓶を振り攪拌した。該溶液の 5 4 6 n m の吸収強度を分光光度計（島津社製スペクトロフォトメーター M P S - 2 0 0 0 ）を用いて測定した。但し、吸湿を避けるために測定は全て窒素下で行った。

2．流動性の評価

A S T M D - 1 2 3 8 記載の方法に従い、2 8 0 、2 . 1 6 k g 荷重で測定した。

3．難燃性の評価

シリンダー温度 2 8 0 、金型温度 8 0 に設定された射出成形機（J 1 0 0 E、日本製鋼所製）を用いて、長さ 5 インチ、幅 1 / 2 インチ、厚さ 1 / 1 0 インチの短冊状試験片を作成した。該試験片を用いて、U L 9 4 規格 5 V B 燃焼試験に基づく燃焼試験により難燃性を測定した。U L 9 4 規格 5 V B 適合を で示し、不適合を × で示す。

10

4．熱変形温度（H D T）の評価

A S T M D 6 4 8 記載の方法に従い、1 8 . 5 k g / c m ² 荷重で測定した。

【 0 0 4 3 】

【実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 6】

ビスフェノール A とジフェニルカーボネートから公知の方法で表 1 記載の分子量及びフェノール性水酸基を含むポリカーボネートを製造した。用いたポリオルガノシロキサンは、1 : m : n のモル比が 1 : 4 . 2 : 0 であり、R 1 1 の 9 8 % 以上がフェニル基とメチル基とからなり且つその比率が 6 3 : 3 7 の分子量 4 8 , 0 0 0 のポリシロキサンを公知の方法で製造した。該ポリカーボネートとポリオルガノシロキサン及びポリテトラフルオロエチレン（テフロン 3 0 J、三井デュポンフロロケミカル社製）とを表 1 記載の配合比で計量し、更に安定剤としてトリス（ジ - t - ブチルフェニル）ホスファイト 0 . 0 2 重量部配合した。該配合物を 2 軸押出機（Z S K 2 5、W & P 社製）を用いて、温度 2 8 0 で押出、ポリカーボネート組成物を得た。評価結果を表 1 に示すが、本願の組成物は優れた流動性と難燃性を有している。

20

【 0 0 4 4 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポリカーボネート	20,500	20,500	20,500	20,500	14,000	28,000	20,500	20,500	20,500
重量平均分子量	0.08	0.15	0.28	0.03	0.11	0.08	0.08	0.08	0.08
フェノール性水酸基 末端量(重量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリカーボネート	5	5	5	5	5	5	5	0.05	30
ポリオルガノ シロキサン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0	0.3	0.3
ポリテトラフルオロ エチレン	29	29	31	29	62	7	29	30	24
流動性(g/10min)	○ (33)	○ (20)	○ (17)	x	x	○	x	x	○
難燃性 (清炎時間(秒))	126	-	-	-	-	-	-	-	103
HDT									
評価									

【0045】

【発明の効果】

本発明の難燃性組成物は、シリコーン系難燃剤を用いて、高流動性と難燃性の両方を同時に改良した。その為、安全性や耐環境負荷への要求の大きいOA機器、電子・電気機器等の分野に好適に使用できる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09-151309(JP,A)
特開平09-143357(JP,A)
特開平09-100407(JP,A)
特開平08-012868(JP,A)
特開2000-154313(JP,A)
特開平08-176425(JP,A)
特開平05-202280(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00-101/16